

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

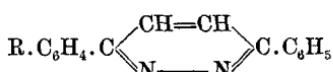
Über eine neue Gruppe von krystallin-flüssigen Substanzen, die homologen p, p'-Diphenyl-pyridazine

Von C. Weygand und W. Lanzendorf

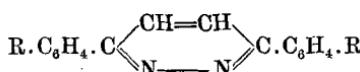
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1938)

Wir haben aus anderen Gründen die Reihen der in p-Stellung einfach und in p, p'-Stellung doppelt substituierten homologen Diphenyl-pyridazine aufgebaut



R = Methyl, Äthyl, n-Propyl,
-Butyl und -Amyl



R = Methyl bis n-Hexyl

und dabei die Beobachtung gemacht, daß bei sämtlichen Di-substitutionsprodukten krystallin-flüssige (kr.fl.) Phasen auftreten, während die einfach substituierten davon keinerlei Andeutung zeigen.

Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Di-n-hexylderivats treten stets mindestens zwei kr.fl. Formen auf, von denen die eine (vgl. die voranstehende Mitteilung) als Pl-Form, die andere als Bz-Form zu bezeichnen ist. Besonders bemerkenswert ist dabei der Gang der Phasenwechselpunkte über die homologe Reihe (vgl. dazu die Abb. 1).

1. Pl-Formen. Die temperaturabwärts unmittelbar an das amorph-flüssige Gebiet grenzenden, schlierigen und leichtbeweglichen Pl-Formen haben Klärpunkte (Klpt.), die bereits vom Diäthylderivat an regelmäßig alternieren; darüber hinaus aber weder deutlich an- noch absteigen. Aus Analogiegründen

wäre im weiteren Verlauf bei höheren Gliedern ein langsames Absinken zu vermuten.

2. Die Phasenwechselpunkte der Bz-Formen zeigen einen ganz anderen Gang. Vom Diäthyl- zum Di-n-propyl-Derivat sinken sie ab, um dann steil anzusteigen, so daß beim Di-n-amyl-Derivat der Klpt. nur noch um etwa 1° über dem Phasenwechselpunkt Pl-Form/Bz-Form gelegen ist. Beim Di-n-hexyl-Derivat schließlich findet man wieder nur noch eine einzige kr.fl. Phase, eine Bz-Form mit dem Phasenwechselpunkt 223° , der hier zugleich die Rolle des Klpts. spielt. Offenbar kann eine Pl-Form jetzt deshalb nicht mehr auftreten, weil ihr (virtueller) Klpt. in das Existenzgebiet der Bz-Form fällt: er

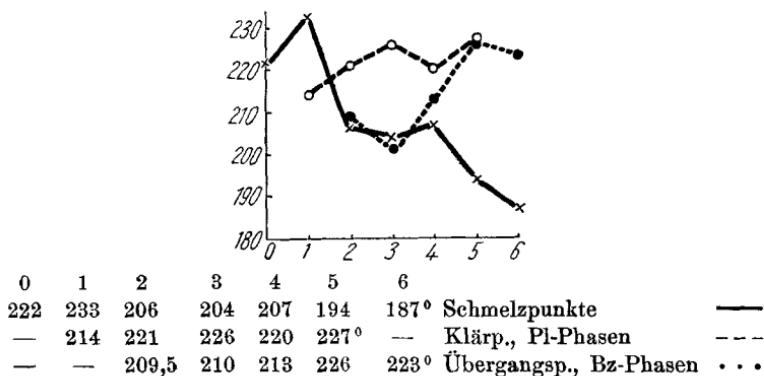


Abb. 1. Schmelz-, Klär- und Übergangspunkte der p,p'-Homologen des Diphenyl-pyridazins

0, 1, 2 ...: Stammsubstanz, Dimethyl, Diäthyl ... derivat

müßte bei etwa 219° liegen, wie aus dem Gang und der Amplitude des Alternierens extrapoliert werden kann.

3. Die Schmelzpunkte der krystallin-festen Phasen sinken im ganzen vom Dimethyl- zum Di-n-hexyl-Derivat unregelmäßig ab.

Daher ist zwar die kr.fl. Phase des Dimethylderivats bezüglich der kr.-festen Form im unterkühlten Gebiet gelegen, sämtliche übrigen 4 Pl-Phasen aber haben einen stabilen Existenzbereich. Die Bz-Phasen haben mit Ausnahme der am Di-n-propyl-Derivat auftretenden Form sämtlich stabile Existenzbereiche von wechselnder Ausdehnung.

Diese Verhältnisse sind typisch für zahlreiche andere homologe Reihen verschiedenster Struktur. Man erkennt, wie auch aus der vorangehenden Mitteilung ersichtlich, daß die Pl-Phasen von den Bz-Phasen in ganz spezifischer Weise durch den Gang der Phasenwechselpunkte verschieden sind. Der eine von uns (Weygand) wird später weitere derartige Beobachtungen mitteilen, aus denen hervorgeht, daß dieser Unterschied ganz allgemeiner Natur ist.

Das Auftreten der kr.fl. Formen in der Diphenylpyridazinreihe ist nachträglich nicht überraschend. Der Pyridazinring verhält sich genau wie ein Benzolring, man würde von p,p'-substituierten Terphenylen ganz ähnliche Formen zu erwarten haben. Ein p,p'-Derivat des Terphenyls ist in der Tat das Quinquiphenyl, an dem D. Vorländer¹⁾ bereits schlierige Pl-Phasen beobachteten konnte.

Der eine von uns (Lanzendorf) dankt der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums, das den Abschluß dieser Arbeit ermöglichte.

Kurze Beschreibung der krystallin-flüssigen Formen

Nikols gekreuzt, Vergrößerung 80 ×

1. Dimethylderivat. Man bestreut einen Objektträger mit nicht zuviel Dimethyldiphenylpyridazin-Krystallchen, schiebt das Präparat in den Schlitz des Mikroskop-Heiztisches, schmilzt auf (233°) und läßt langsam wieder abkühlen. Dabei werden von den gebildeten Tröpfchen einzelne gegen 210° doppeltbrechend und erscheinen zwischen gekreuzten Nikols pfauenaugenartig bunt. Fängt man die Temperatur bald ab und steigert sie wieder, bevor Keime der kr.-festen Phase auftreten, so werden die Tröpfchen bei 214° dunkel. Andere Tröpfchen werden wegen augenblicklicher einachsiger Aufrichtung beim Phasenwechsel temperaturabwärts überhaupt nicht hell. An Deckglaspräparaten ist das Phänomen wegen mangelnder Unterkühlbarkeit nicht zu beobachten.

2. Diäthylderivat. a) Unter dem Deckglas. Beim einseitigen Abkühlen des über 225° erhitzten Präparats erscheinen bei 209—210° am Rande einige doppeltbrechende Pocken, von

¹⁾ Z. Physik. Chem. 126, 471 (1927).

dort wandert über das ganze sonst dunkel bleibende Gesichtsfeld eine scharfe, helle Phasengrenzlinie, um zufällige Luftbläschen bildet sich ein leuchtender Saum, was alles für den Phasenwechsel zwischen zwei kr.fl. Formen beweisend ist. Steigert man die Temperatur wieder, so wandert die Grenzlinie zurück nach dem Rand, die hellen Pocken und die Säume um Luftbläschen verschwinden; man hat dann bei völlig dunklem Gesichtsfeld eine ideal einachsige aufgerichtete kr.fl. Phase vor sich, die im parallelen Licht von einer amorphen Schmelze nicht zu unterscheiden ist.

Bei weiterer Abkühlung erscheint regelmäßig zuerst eine metastabile, krystallin-feste Form, die faserig wächst und nur braune Pol.-Töne zeigt. Sehr bald bilden sich in ihr großflächige Gebiete mit meist blauen Pol.-Tönen, von denen die braune Phase nur in der Nähe ihres Schmp. (206°) ziemlich lebhaft aufgezehrt wird. Sinkt die Temperatur weiter, so kommt die Metamorphose bald zum Stillstand. Die Schmelzpunkte beider Modifikationen liegen sehr dicht beieinander.

b) Ohne Bedeckung. Schmilzt man auf den Objektträger aufgestreute Partikeln im Heiztisch auf, so findet man in der Mehrzahl dunkle, einachsige aufgerichtete Tröpfchen, daneben aber einige mit grauem Achsenkreuz und einzelne bunte von pfauenaugenartigem Aussehen. Bei weiterer Temperatursteigerung werden die beiden Arten anisotroper Tröpfchen bei 221° dunkel. Läßt man die Temperatur wieder sinken, so werden vorher hell gewesene Tröpfchen meist wieder doppeltbrechend und auch der Phasenübergang bei 209—210° ist an einer Strukturänderung vielfach zu bemerken, er läßt sich aber (s. o.) an Deckglaspräparaten schärfer erfassen.

Eine dritte kr.fl. Modifikation tritt anscheinend im bezüglich der kr.-festen Formen unterkühlten Gebiet auf, doch ist es bisher nicht gelungen, sie völlig zu sichern.

3. Dipropylderivat. Amorph aufgeschmolzene Deckglaspräparate (230°) werden temperaturabwärts bei 226° anisotrop, es handelt sich um eine schlierige Pl.-Form. Zuerst erscheinen helle Tröpfchen, diese fließen zusammen. Bei sinkender Temperatur geht ein Phasenwechsel zu einer typischen Bz.-Form vor sich, der Umwandlungspunkt liegt bei 201° also schon im unterkühlten Gebiet. Fängt man die

Temperatur ab, bevor die kr.-feste Phase vom Schmp. 204° erscheint, so kann man den Übergang von der deutlich strukturierten Bz-Phase zur schlierigen Pl-Phase aufwärts genau festlegen.

4. Dibutylderivat. Beim Abkühlen amorph aufgeschmolzener Deckglaspräparate erscheinen bei 220° wieder Tröpfchen, aus denen sich die schlierige Pl-Phase entwickelt; diese geht temperaturabwärts bei 213° in eine Bz-Phase über, gekennzeichnet durch Stäbchen, die sich radial an Luftblaschen ausbilden. Schließlich erscheint die feinfaserige, kr.-feste Form vom Schmp. 207°. Diese Phänomene treten temperaturaufwärts entsprechend auf.

5. Diamylderivat. Beim Abkühlen erscheinen aus der amorphen Schmelze an Deckglaspräparaten im ersten Augenblick die Tröpfchen einer Pl-Form (227°); bevor diese sich voll entwickeln kann, geht sie jedoch schon in eine Bz-Form über, so daß die Phänomene bei fast der gleichen Temperatur vonstatten zu gehen scheinen. Der stabile Existenzbereich der Bz-Form ist sehr groß, er beträgt bis zum Schmp. von 194° der in Spießen wachsenden kr.-festen Form 33°.

6. Dihexylderivat. Amorph aufgeschmolzene Deckglaspräparate werden beim Abkühlen bei 223° anisotrop, es erscheinen spindelförmige, helle Gebilde, aus denen sich das Mosaik einer reinen Bz-Phase entwickelt. Die kr.-feste Form schmilzt bei 187°, die Bz-Phase hat also einen stabilen Existenzbereich von 36°.

Darstellung der homologen Pyridazine

In der gleichen Weise wie C. Paal und H. Schulze¹⁾ aus der farblosen Form des Dibenzoyläthylens das Diphenylpyridazin erhielt, lassen sich die Homologen aus den in der auf S. 208, Bd. 151 dieses Journals beschriebenen Dibenzoyläthylenhomologen gewinnen:

Man löst 0,5 g des betreffenden disubstituierten Dibenzoyläthylens in etwa 20 ccm Eisessig, gibt 0,1—0,2 g Hydrazinhydrat dazu und erwärmt einige Zeit auf 50—60°, wobei sich die Lösung gelblich bis bräunlich färbt und Kry-

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3800 (1900).

stalle ausscheidet. Diese filtriert man nach dem Abkühlen, wäscht mit Alkohol, krystallisiert aus einem Eisessig-Alkoholgemisch um und wäscht mit Alkohol nach.

Da die einseitig substituierten homologen Pyridazine in Eisessig ziemlich löslich sind, versetzt man nach beendetem Erwärmen mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, läßt erst dann abkühlen und verfährt im übrigen wie oben.

Ausbeuten und Schmelzpunkte sowie Analysen sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Diphenyl-pyridazine	Angew. Hydrazinhydrat. in g	Ausbeute in g	Schmelzpunkt in °	Formel	Einwaage in mg	N ₂		
						cem korr.	gef.	ber.
p,p'-Dimethyl . . .	0,15	0,15	233	C ₁₈ H ₁₆ N ₂	4,632	0,435	10,68	10,69
p,p'-Diäthyl . . .	0,15	0,1	206	C ₂₀ H ₂₀ N ₂	4,611	0,397	9,81	9,66
p,p'-Dipropyl . . .	0,1	0,05	204	C ₂₂ H ₂₄ N ₂	3,677	0,299	9,11	8,81
p,p'-Dibutyl . . .	0,1	0,05	207	C ₂₄ H ₂₈ N ₂	3,903	0,291	8,35	8,14
p,p'-Diamyl . . .	0,1	0,1	194	C ₉ H ₃₂ N ₂	4,271	0,290	7,71	7,53
p,p'-Dihexyl . . .	0,1	0,13	187	C ₂₈ H ₃₄ N ₂	4,405	0,261	6,78	7,00
p-Methyl . . .	0,2	0,15	188	C ₁₇ H ₁₄ N ₂	4,125	0,415	11,56	11,29
p-Athyl . . .	0,15	0,1	176	C ₁₈ H ₁₆ N ₂	3,539	0,338	10,74	10,69
p-Propyl . . .	0,15	0,2	155	C ₁₉ H ₁₈ N ₂	3,351	0,304	10,80	10,18
p-Butyl . . .	0,15	0,25	158	C ₂₀ H ₂₀ N ₂	4,461	0,382	9,77	9,66
p-Amyl . . .	0,15	0,3	164	C ₂₁ H ₂₂ N ₂	3,771	0,314	9,49	9,22